

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Булановой Александры Владимировны

«Особенности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученного золь-гель и гидротермальными методами», представленной на соискание

учёной степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия».

В настоящее время наряду с бурным ростом исследований в области нанотехнологий, обусловленном, на мой взгляд, не только научными и практическими, но в значительной степени и политическими причинами, вполне сформировалось и новое научное направление – синтез и физико-химические исследования мягких и даже ультрамягких материалов («soft matter» или «ultra soft matter»), под которыми понимают материалы, способные значительно изменять свои свойства под действием даже слабых внешних воздействий различной природы (механических, термических, электромагнитных и пр.). Объектами исследования являются тела, свойства которых занимают промежуточное положение между свойствами «хороших» жидкостей и «хороших» твердых тел, например, с механической точки зрения – они мало сопротивляются сдвигу и легко текут. Примеры таких сред многочисленны, их можно найти во всех перечисленных разделах физики и химии, в частности, дисперсии и эмульсии, жидкие кристаллы, биологические жидкости, гели, золи, пенные материалы и т.п. Конечно, они давно и успешно исследуются методами и средствами упомянутых выше наук, а объединение их в одну дисциплину продиктовано надеждой найти общие и, возможно, фундаментальные физические причины, ответственные за столь легкий отклик этих систем на внешние возмущения. Общим для этих систем является, на мой взгляд, то, что в них существенными «структурными единицами» являются слабосвязанные друг с другом массивные молекулярные агрегаты с множеством внутренних степеней свободы. Физхимия мягких материалов в настоящее время находится на стадии обобщения уже имеющегося гигантского массива опытных данных, поиска и изучения новых систем, формулировки основных принципов, объясняющих их податливость при изменении условий внешней среды. Я бы сказал, что мягкие материалы являются тем звеном, которое связывает мертвую природу с живой, системы с просто предсказуемым поведением с системами, поведение которых однозначно предсказать затруднительно или вовсе невозможно, оперируя только физическими понятиями и принципами.

На мой взгляд, диссертационная работа Булановой А.В. в как раз находится в русле этого направления исследований, в ней рассматривается новый класс мягких материалов (оксигидроксиды иттрия), приводятся свидетельства изменчивости их свойств и сильной их зависимости от небольших изменений в условиях получения. Считаю, что представленное исследование является актуальным, имеет большие перспективы развития в научном и практическом отношении. В частности, оно может быть использовано при разработке технологий производства фотокатализаторов, люминофоров, а полученные шестигранные оксигидроксиды одинаковых размеров могут быть применены в конструкционных материалах.

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка использованных источников. Она изложена на 118 страницах текста, включает 145 ссылки на литературу, 59 рисунков и 1 таблицу. По диссертации опубликовано 5 научных статей в журнале, входящем в Перечень ВАК. Результаты диссертации доложены на 4-х научных конференциях международного и всероссийского уровня.

Во **введении** даются авторские оценки актуальности работы, ее научной новизне и практической значимости, определена цель исследования, сформулированы задачи, приведены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов и выводов по работе, представлены сведения о публикациях и апробации работы, финансировании и благодарностях.

Первая глава носит обзорный характер. В ней излагаются вопросы, касающиеся химии иттрия, методов синтеза оксигидроксидных материалов, в том числе допированных другими редкоземельными металлами. Описаны способы изучения физико-химических характеристик оксигидроксидных материалов. В том числе изучения их фотокаталитических свойств. Показаны области применения оксидов и оксигидроксидов иттрия.

Во второй главе описываются использованные автором методики выполнения экспериментов и обработки их результатов.

В начале главы излагаются методики синтеза оксигидроксидов иттрия из различных прекурсоров, с варьированием времени проведения гидролиза и pH синтеза. Затем рассмотрены методы термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещённой с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолиза. Далее описаны условия и приборы для реализации порошкового рентгеноструктурного анализа, УФ-видимой спектроскопии, в том числе диффузного отражения (при изучении твёрдых порошков), электронной

мекроскопии высокого разрешения. В конце главы описано определение фотокаталитических характеристик полученных образцов.

В третьей главе представлены полученные результаты и приводится их анализ.

В п. 3.1 изучено влияние на морфологию, структурные (фазовые и кристалличность) характеристики и термическое поведение природы противоионы исходной соли, рН и времени введения гидролитического агента в реакционную смесь. Интересным результатом являются найденная логарифмическая зависимость свойств от времени проведения гидролиза и высокая чувствительность оксигидроксидов к рН синтеза, изменяемого авторам в узких интервалах.

П. 3.2. посвящён обсуждению результатов по синтезу оксигидроксидов иттрия, допированных ионами европия или неодима. Полученные образцы также охарактеризованы всем комплексом физико-химических методов исследования, описанных во второй главе. Показано, что повышение концентрации допанта в исходном растворе (соосаждение ведётся совместно) немонотонно увеличивает содержание добавленного иона в матрице оксигидроксида. Также немонотонно изменяются термолитические, структурные и люминесцентные свойства материалов. Найденны условия получения оксигидроксидов иттрия, допированных европием или неодимом, являющихся перспективными люминофорами.

В п. 3.3 представлено исследование фотокаталитических свойств оксигидроксидов иттрия, полученных из разных исходных солей и при варьировании условий синтеза. Обнаружено, что образцы, полученные из нитрата иттрия (а это наиболее часто используемая соль для получения оксигидроксидов) имеют почти нулевую фотокаталитическую активность в реакции разложения метиленового голубого. Оксигидроксиды, синтезированные из хлорида и бромида иттрия намного более активны (больше, чем на порядок). Значительно возрастает активность после гидротермальной обработки.

В п. 3.4. обсуждены результаты по синтезу и исследованию оксигидроксидов иттрия, полученных при помощи структуронаправляющих веществ. Наиболее перспективные результаты получены при использовании яблочной кислоты и двойной гидротермальной обработкой с промежуточной корректировкой рН. Судя по приведённым микрофотографиям, воспроизводимо получают шестигранные трубки, полые или заполненные (в зависимости от условий), сохраняющие свою форму и размеры после прокаливания до 1000 °С.

В заключении приводится точка зрения автора на основные результаты работы и формулируются выводы из нее. Сформулированные выводы соответствуют цели и задачам, поставленным в начале рукописи и свидетельствуют о том, что цель достигнута, а задачи решены.

Оппонент считает, что из полученных в работе **новых научных** результатов наиболее существенными и интересными являются следующие:

1. Найдена зависимость физико-химических характеристик оксигидроксидов иттрия от условий получения, что позволяет обеспечить воспроизводимость результатов достаточную, чтобы говорить о закономерностях поведения их свойств как функций времени или термодинамических параметров.
2. Показано, что при совместном осаждении иттрия с европием или неодимом возникает несколько фаз, в том числе часть допанта внедряется в фазу оксигидроксида иттрия, а другая часть может образовывать собственные фазы.
3. Найдены зависимости фотокаталитической активности оксигидроксидов иттрия в реакции разложения метиленового голубого под действием УФ-излучения от условий проведения золь-гель процесса и последующей гидротермальной обработки.

Практическая значимость заключается в разработке новых методов получения фотокатализаторов, люминофоров, а также нано- и микроразмерных частиц с воспроизводимой формой и размерами.

Следует отметить также большой объем экспериментальных данных, полученный в диссертации с применением комплекса методов физико-химического анализа.

Автореферат правильно отражает основное содержание диссертационной работы.

Вместе с тем при изучении диссертации возникают следующие **замечания**:

1. На рисунке 1.17 СЭМ-изображение и ЭДС-картирование порошка $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ отсутствует маркер увеличения, что затрудняет понимание размера частиц и целесообразности проведения ЭДС-картирования.
2. Для большей информативности, при построении карт распределения элементов следовало бы вывести участок сканирования на всё поле, провести картирование и предоставить информацию не только в виде отдельных участков, а так же выполнить опцию *mix*. Результаты позволят наглядно увидеть распределение элементов по образцу, места их скопления или их хаотичное распределение, например.

3. В пункте 3.4 и заключении 4, автор утверждает, что судя по приведённым микрофотографиям, воспроизводимо получают шестигранные трубки, полые или заполненные (в зависимости от условий), сохраняющие свою форму и размеры после прокаливания до 1000 °С. Каким образом Вы определяли трубки, сферы полые или заполненные?

Оппонент, однако, считает, что сделанные им замечания являются частными и не снижают высокого уровня работы.

Таким образом, диссертационная работа Александры Владимировны Булановой имеет законченный характер; она прошла необходимую апробацию основных вынесенных на защиту положений и результатов в печатных изданиях, входящих в перечень ВАК и на специализированных национальных и зарубежных конференциях. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия» по п. 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и п. 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии», а также п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 01.10.2018, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Буланова Александра Владимировна – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия».

и.о. ведущего научного сотрудника

Института химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева –
обособленного подразделения Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра «Кольский
научный центр Российской академии наук»

Кандидат химических наук

(1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»)

ИХТРЭМС КНЦ РАН

184209, Академгородок 26А, г. Апатиты, Мурманской области.

р.т. 8(815-55)79-2-86; с.т. +79212817548. E-mail: v.semushin@ksc.ru;

SemushinVV@mail.ru

Подпись <i>Семущина</i> <i>Василия Владимировича</i>
По месту работы удостоверяю:
ИХТРЭМС КНЦ РАН <i>Власюк О. П.</i>
« 20 » 09 20 21 г.

Семущин

Семущин Василий Владимирович

